

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

4/5/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012689698 \*\*Image available\*\*  
WPI Acc No: 1999-495807/199942  
XRAM Acc No: C99-145513

**Purification device for oxygen-rich exhaust gas from internal combustion engines**

Patent Assignee: NISSAN MOTOR CO LTD (NSMO )  
Inventor: NAKAMURA M; SUGA K  
Number of Countries: 027 Number of Patents: 005  
Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 941757	A2	19990915	EP 99104579	A	19990308	199942 B
JP 11253803	A	19990921	JP 9856530	A	19980309	199950
JP 2000042370	A	20000215	JP 98215343	A	19980730	200019
JP 2000054825	A	20000222	JP 98224151	A	19980807	200020
KR 99077649	A	19991025	KR 997403	A	19990306	200052

Priority Applications (No Type Date): JP 98224151 A 19980807; JP 9856530 A 19980309; JP 98215343 A 19980730

**Patent Details:**

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 941757	A2	E	29	B01D-053/94	
Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI					
JP 11253803	A		8	B01J-023/755	
JP 2000042370	A		12	B01D-053/94	
JP 2000054825	A		11	F01N-003/08	
KR 99077649	A			B01J-023/44	

**Abstract (Basic): EP 941757 A2**

NOVELTY - The purification device has a first powder of porous carrier with noble metal(s) and a second powder of double mixed metal oxide to improve nitrogen oxides purification capability.

DETAILED DESCRIPTION - The catalyst for purifying nitrogen oxides in the exhaust gas comprises:

(a) a first powder of porous carrier and noble metal(s) loaded on the carrier and selected from platinum, palladium and rhodium; and

(b) a second powder of double oxide of formula  $(Ln_{1-\alpha}A_{\alpha})_{1-\beta}B_{\delta}$ , where  $\alpha=0-1$ ;  $\beta=0-1$ ;  $\delta=\text{more than } 0$ ; Ln=lanthanum, cerium, neodymium or samarium; A=magnesium, calcium, strontium, barium, sodium, potassium or cesium; and B=iron, copper, nickel or manganese.

INDEPENDENT CLAIMS are included for:

(A) the production of the device from a slurry of the first and second powders and baking the catalytic coating precursor onto the catalytic coating; and

(B) purifying exhaust gas from a lean-burn engine using the above catalytic device.

USE - For use in internal combustion engines.

ADVANTAGE - Provides effective purification of nitrogen oxides in oxygen rich exhaust gas from lean burn engines.

pp; 29 DwgNo 1/1

Title Terms: PURIFICATION; DEVICE; OXYGEN; RICH; EXHAUST; GAS; INTERNAL; COMBUST; ENGINE

Derwent Class: E33; E34; E36; E37; H06; J04; Q51

International Patent Class (Main): B01D-053/94; B01J-023/44; B01J-023/755; F01N-003/08

International Patent Class (Additional): B01D-053/86; B01J-021/16; B01J-023/00; B01J-023/02; B01J-023/10; B01J-023/34; B01J-023/58; B01J-023/63; B01J-023/76; B01J-023/78; B01J-023/83; B01J-023/89; B01J-029/44; B01J-033/00; B01J-035/02; B01J-037/00; B01J-037/02; F01N-003/10; F01N-003/24; F01N-003/28

File Segment: CPI; EngPI

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-54825

(P2000-54825A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード (参考)
F 0 1 N 3/08		F 0 1 N 3/08	A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		B 0 1 J 21/16	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 21/18		23/34	A 4 G 0 6 9
23/34		23/58	A
23/58		23/78	A

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-224151

(22) 出願日 平成10年8月7日 (1998.8.7)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 中村 雅紀

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(72) 発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐硫黄被毒性NO<sub>x</sub>吸蔵材、これを用いた排ガス浄化触媒及び浄化システム

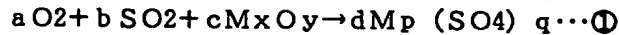
(57) 【要約】

【課題】 硫黄被毒を受けにくくNO<sub>x</sub>吸収・放出作用の低下が抑制された耐硫黄被毒性NO<sub>x</sub>吸蔵材、これを用いた排ガス浄化触媒及び排ガス浄化システムを提供すること。

【解決手段】 リーンバーンエンジンの排気流路に設置される耐硫黄被毒性NO<sub>x</sub>吸蔵材である。耐火性無機担体上に内層及び表層を順次積層して成る。内層は生成自由エネルギー変化値 (ΔG) が-350 kJ/mol以下の元素Mを含有し、表層はΔGが-350 kJ/molより大である元素Mを含有する。内層と表層との重量比が1:3~3:1である。耐硫黄被毒性NO<sub>x</sub>吸蔵材の内層及び/又は表層に、白金、パラジウム及びロジウム等を担持して成る排ガス浄化触媒である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 空燃比がリッチ〜ストイキ〜リーンとの間を変動するリーンバーンエンジンの排気流路に設置さ



(式中のMはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類及び遷移金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $MxOy$ はMの酸化物、 $Mp(SO_4)_q$ はMの硫酸塩、a、b、c及びdは式を満足する係数、x、y、p及びqはそれぞれMの原子価を満足する量を示す)で表される反応における、 $dMp(SO_4)_q$ の生成自由エネルギー変化値( $\Delta G$ )が $-350\text{ kJ/mol}$ 以下である元素Mを含有し、

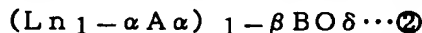
上記表層が、反応式①における $dMp(SO_4)_q$ の $\Delta G$ が $-350\text{ kJ/mol}$ より大である元素Mを含有し、

上記内層と表層との重量比が1:3〜3:1であることを特徴とする耐硫黄被毒性NOx吸蔵材。

【請求項2】 上記 $\Delta G$ が $-350\text{ kJ/mol}$ 以下である元素Mが、Na、K、Ba及びCsから成る群より選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項1記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材。

【請求項3】 上記 $\Delta G$ が $-350\text{ kJ/mol}$ より大である元素Mが、Mg、Ca、Fe、Co及びLaから成る群より選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材。

【請求項4】 上記内層が、次の一般式②



(式中のLnはLa、Ce、Nd及びSmから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、AはMg、Ca、Sr、Ba、Na、K及びCsから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、Bは鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $\delta$ は各元素の原子価を満足する酸素量を示し、 $0 \leq \alpha \leq 1$ 、 $0 < \beta < 1$ である)で表される複合酸化物を含むことを特徴とする請求項1〜3のいずれか1つの項に記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材。

【請求項5】 上記内層と表層との間に、ゼオライト、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 及び $ZrO_2$ から成る群より選ばれた少なくとも1種の材料を含む中間層が配置されていることを特徴とする請求項1〜4のいずれか1つの項に記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材。

【請求項6】 上記内層、中間層及び表層に含まれる各種元素及び材料粉末の平均粒径が、 $4\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項1〜5のいずれか1つの項に記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材。

【請求項7】 上記排気流路を流れる排ガスの温度が、少なくとも一時的に $500^\circ\text{C}$ 以上になることを特徴とする請求項1〜6のいずれか1つの項に記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材。

\* れる耐硫黄被毒性NOx吸蔵材であって、耐火性無機担体上に内層及び表層を順次積層して成り、上記内層が、次の反応式①

【請求項8】 上記排ガス温度が $500^\circ\text{C}$ 以上となる時間が、30秒以上であることを特徴とする請求項7に記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材。

【請求項9】 空燃比がリッチ〜ストイキ〜リーンとの間を変動するリーンバーンエンジンの排気流路に設置される排ガス浄化触媒であって、

請求項1〜8のいずれか1つの項に記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材の内層及び/又は表層に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属を担持して成ることを特徴とする排ガス浄化触媒。

【請求項10】 請求項1〜8のいずれか1つの項に記載の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材又は請求項9記載の排ガス浄化触媒を、空燃比がリッチ〜ストイキ〜リーンとの間を変動するリーンバーンエンジンの排気流路に設置して成る排ガス浄化システムであって、

上記排気流路における上記耐硫黄被毒性NOx吸蔵材又は排ガス浄化触媒の下流に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属を用いた貴金属触媒を配置して成ることを特徴とする排ガス浄化システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、耐硫黄被毒性に優れたNOx吸蔵材に係り、更に詳細には、自動車エンジン(ガソリン、ディーゼル)、ボイラーなどの内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物(NOx)を吸蔵・放出し、しかも硫黄被毒に対して優れた耐性を有するNOx吸蔵材に関する。また、本発明は、かかるNOx吸蔵材を用いた排ガス浄化触媒及び排ガス浄化システムであって、排ガス中の炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)及びNOxを浄化し、特に酸素過剰域でのNOx浄化能に優れた排ガス浄化触媒及び排ガス浄化システムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、石油資源の枯渇問題や地球温暖化問題から、低燃費自動車の要求が高まっており、ガソリン自動車に対しては希薄燃焼自動車の開発が注目されている。かかる希薄燃焼自動車においては、希薄燃焼走行時、排ガス雰囲気(理説空燃比状態)に比べ酸素過剰雰囲気(リーン)となるが、リーン域で通常の三元触媒を用いた場合、過剰な酸素の影響からNOx浄化作用が不十分となるという問題があった。このため、酸素が過剰となってもNOxを浄化できる触媒の開発が望まれていた。

【0003】 かかる要望に応じて、リーン域のNOxを

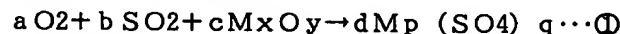
浄化する触媒が従来から種々提案されており、例えば、特開平5-168860号公報には、白金(Pt)とランタン(La)とを多孔質担体に担持させることにより、リーン域でNOxを吸収してストイキ時にNOxを放出させ、これを浄化する触媒が提案されている。ところが、燃料及び潤滑油には硫黄が含まれており、この硫黄分が酸化物として排ガス中に排出されるため、この形式の触媒では、NOx吸収材が硫黄による被毒(以下、「硫黄被毒」という)を受け、NOx吸収能が低下するという問題があった。

【0004】この硫黄被毒を防止するため、特開平6-58138号公報には、NOx吸収触媒の前段に硫黄トラップ触媒を配置し、リーン域で硫黄酸化物を吸収させ、後段のNOx吸収触媒に硫黄酸化物を流入させないという方法が提案されているが、この方法では、吸収した硫黄酸化物によって硫黄トラップ触媒が飽和してしまい、飽和吸収量以上の硫黄酸化物がNOx吸収触媒に流入して、硫黄被毒が起きてしまう。よって、同方法では、ストイキ時に硫黄酸化物を硫黄トラップ触媒から放出させて、次のリーン時に再び硫黄酸化物を吸収できる

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の従来法には、以下のような課題がある。

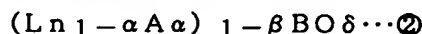
①リーン時に硫黄トラップ触媒で吸収しきれない余剰の硫黄酸化物が、NOx吸収触媒に流入して、NOx吸収\*



(式中のMはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類及び遷移金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、MxOyはMの酸化物、Mp(SO4)qはMの硫酸塩、a、b、c及びdは式を満足する係数、x、y、p及びqはそれぞれMの原子価を満足する量を示す)で表される反応における、dMp(SO4)qの生成自由エネルギー変化値(ΔG)が-350kJ/mol以下である元素Mを含有し、上記表層が、反応式①におけるdMp(SO4)qのΔGが-350kJ/molより大である元素Mを含有し、上記内層と表層との重量比が1:3~3:1であることを特徴とする。

【0009】また、本発明のNOx吸蔵材の好適形態は、上記ΔGが-350kJ/mol以下である元素Mが、Na、K、Ba及びCsから成る群より選ばれた少なくとも1種のものであり、上記ΔGが-350kJ/molより大である元素Mが、Mg、Ca、Fe、Co及びLaから成る群より選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする。

【0010】更に、本発明のNOx吸蔵材の好適形態は、上記内層が、次の一般式②



(式中のLnはLa、Ce、Nd及びSmから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、AはMg、Ca、S

\*触媒が硫黄被毒を受ける。

②リーン時に完全に硫黄を吸収できるような材料をNOx吸収触媒として使用すると、ストイキ〜リッチ時の硫黄放出が困難となる。

③ストイキ〜リッチ時に放出された硫黄酸化物が、後段のNOx吸収触媒を被毒してしまう。

【0006】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、硫黄被毒を受けにくくNOx吸収・放出作用の低下が抑制された耐硫黄被毒性NOx吸蔵材、これを用いた排ガス浄化触媒及び排ガス浄化システムを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、耐火性無機担体上に、特定の成分を含む内層と表層とを特定の重量比で積層し、所要に応じて貴金属成分を用いたところ、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち、本発明の耐硫黄被毒性NOx吸蔵材は、空燃比がリッチ〜ストイキ〜リーンとの間を変動するリーンバーンエンジンの排気流路に設置される耐硫黄被毒性NOx吸蔵材であって、耐火性無機担体上に内層及び表層を順次積層して成り、上記内層が、次の反応式①

r、Ba、Na、K及びCsから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、Bは鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、δは各元素の原子価を満足する酸素量を示し、0 ≤ α ≤ 1、0 < β < 1である)で表される複合酸化物を含むことを特徴とする。

【0011】また、本発明のNOx吸蔵材の他の好適形態は、上記内層と表層との間に、ゼオライト、TiO2、SiO2及びZrO2から成る群より選ばれた少なくとも1種の材料を含む中間層が配置されていることを特徴とする。

【0012】更に、本発明のNOx吸蔵材の他の好適形態は、上記内層、中間層及び表層に含まれる各種元素及び材料粉末の平均粒径が、4 μm以下であることを特徴とする。

【0013】更にまた、本発明のNOx吸蔵材の更に他の好適形態は、上記排気流路を流れる排ガスの温度が、少なくとも一時的に500℃以上になり、この排ガス温度が500℃以上となる時間が、30秒以上であることを特徴とする。

【0014】また、本発明の排ガス浄化触媒は、空燃比がリッチ〜ストイキ〜リーンとの間を変動するリーンバーンエンジンの排気流路に設置される排ガス浄化触媒で

10

20

30

40

50

あって、上述のような耐硫黄被毒性NOx吸蔵材の内層及び／又は表層に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属を担持して成ることを特徴とする。

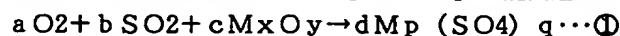
【0015】更に、本発明の排ガス浄化システムは、上述のような耐硫黄被毒性NOx吸蔵材又は上記排ガス浄化触媒を、空燃比がリッチ～ストイキ～リーンとの間を変動するリーンバーンエンジンの排気流路に設置して成る排ガス浄化システムであって、上記排気流路における上記耐硫黄被毒性NOx吸蔵材又は排ガス浄化触媒の下流に、白金、パラジウム及びロジウムから成る群より選ばれた少なくとも1種の貴金属を用いた貴金属触媒を配置して成ることを特徴とする。

【0016】

【作用】本発明のNOx吸蔵材においては、成分層を内層と表層との二層構造としたため、排ガス中の硫黄酸化物と内層のNOx吸収成分との直接的な接触が抑制される。また、表層の硫黄トラップ成分に所定の金属元素を含有させたため、かかる表層が、リーン時には硫黄酸化物を吸収し、且つストイキ～リッチ時には硫黄酸化物を放出するので、内層に流入する硫黄酸化物の絶対量を低減できる。更に、ストイキ～リッチ時には、表層から硫黄酸化物が放出されるので、表層の硫黄酸化物吸収効果が再活性化・持続される。

【0017】また、内層と表層に用いる成分を、生成自由エネルギー変化の値(ΔG)を基準として分け、排ガス中の硫黄酸化物によって生成する各成分の硫酸塩の分解性に応じて、難分解性の硫酸塩を生成するものを内層に配し、易分解性の硫酸塩を生成するものを表層に配した。かかる配置によって、硫酸塩が易分解性でNOx吸蔵能の若干低い成分(表層)が、NOxを吸収しつつ硫黄酸化物をトラップする機能をも果たすため、硫酸塩が難分解性でNOx吸蔵能の著しく高いもの(内層)は、硫黄酸化物に直接接触せず硫黄被毒が有効に回避され、高いNOx吸蔵効果を長期に亘って十分に発揮できる。しかも、表層では硫酸塩が生成しても分解し易く、吸収した硫黄の分解放出が容易に行われるので、NOx吸蔵能が一時的に低減又は失活しても、排ガス雰囲気の変化に応じてNOx吸蔵能は即座に復活し、本発明のNOx吸蔵材を繰り返しの耐久性に優れたものとする。

【0018】また、本発明のNOx吸蔵材では、内層と表層との重量比が所定の範囲に制御されているため、硫黄被毒を抑える効果とNOxの吸収/浄化性能が有効に\*



(式中のMはアルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類及び遷移金属から成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、MxOyはMの酸化物、Mp(SO4)qはMの硫酸塩、a、b、c及びdは式を満足する係数、x、y、p及びqはそれぞれMの原子価を満足する量を示す)で表される反応における、dMp(SO4)qの生

\*両立されている。

【0019】更に、本発明のNOx吸蔵材においては、内層に、上記②式で表されるペロブスカイト型の複合酸化物を含有させることができ、これにより、表層で吸収しきれなかった微量の硫黄酸化物により内層が被毒を受けたとしても、ストイキ～リッチ時に硫黄を容易に放出できるようになり、硫黄被毒のレベルを更に抑えることができる。

【0020】更にまた、本発明のNOx吸蔵材においては、内層と表層との間に、ゼオライト、TiO2、SiO2及びZrO2等を含む中間層を配置することが可能であり、これにより、表層で吸収しきれなかった微量の硫黄酸化物の内層への流入を有効に抑えることができ、硫黄被毒を更に起こりにくくすることができる。

【0021】また、各触媒層に含まれる成分粉末の平均粒径を4μm以下とすれば、触媒の表面積が増大するので、各触媒成分と排ガスとの接触頻度を増大することができ、NOx吸蔵能を更に向上することができるとともに、硫黄酸化物の放出が起こり易くなる。更に、接触する排ガスの温度を500℃以上すれば、硫黄酸化物の放出が一層容易になり、硫黄被毒が更に起こりにくくなる。

【0022】また、本発明の排ガス浄化触媒及び排ガス浄化システムにおいては、上述したNOx吸蔵材と貴金属触媒成分とを併用することにより、排ガス中のHC、COはもとより、NOx吸蔵材が放出したNOxも有効に浄化され、排ガスの浄化が確実に実現される。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明のNOx吸蔵材について詳細に説明する。

(1) 本発明のNOx吸蔵材は、耐火性無機担体上に内層を被覆し、更にその上に表層を被覆して成り、空燃比がリッチ～ストイキ～リーンとの間を変動するリーンバーンエンジンの排気流路に設置される。

【0024】ここで、耐火性無機担体は、一体構造型であることが好ましい。一体構造型担体としては、耐熱性材料から成るモノリス担体が好ましく、例えば、コーディエライト等のセラミックや、フェライト系ステンレス等の金属製のものを用いることができる。また、上記リーンバーンエンジンの空燃比は、代表的には、A/Fが10～14.8(リッチ～ストイキ)と、リーン(15～50)の範囲とを繰り返すものである。

【0025】上記内層は、次の反応式①

成自由エネルギー変化値(ΔG)が-350kJ/mol以下である元素Mを含有する。ここで、元素Mは、上述のような金属類のうちΔG値が-350kJ/mol以下のものであればよいが、具体的には、Na、K、Ba又はCs及びこれらの任意の混合物を好ましく用いることができる。

【0026】一方、上記表層は、上記反応式①における硫酸塩 $dMp(SO_4)_q$ の $\Delta G$ が $-350\text{ kJ/mol}$ より大の元素M（以下、内層に用いる元素Mとの区別のため、「M'」とする）を含有する。かかる元素M'の好適例としては、Mg、Ca、Fe、Co又はLa及びこれらの任意の混合物を挙げることができる。

【0027】上述のように、本発明のNOx吸蔵材は、元素Mを含む内層と元素M'を含む表層とを順次積層して成るが、かかる構成により、優れた耐硫黄被毒性とNOx吸蔵能を発揮するのは、以下の理由による。

【0028】まず、表層に元素M'、即ちMg、Ca、Fe、Co及びLa等を含有させたため、この表層がリーク時には排ガス中の硫黄酸化物を吸収し、且つストイキ〜リッチ時には硫黄酸化物を放出する。従って、内層に流入する硫黄酸化物の絶対量を減少させることができ、この結果、内層のNOx吸収成分である元素Mの硫黄被毒のレベルを低減することができる。また、ストイキ〜リッチ時には、表層から硫黄酸化物が放出されるので、表層の硫黄酸化物を吸収する効果が再活性化・持続する。このようなサイクルを繰り返すことで硫黄被毒を大幅に軽減することが可能となる。

【0029】なお、内層と表層に用いる元素MとM'を、生成自由エネルギー変化の値( $\Delta G$ )を基準として分別使用したのは、以下の理由による。即ち、 $\Delta G$ が $-350\text{ kJ/mol}$ より小さい元素Mでは、排ガス中の硫黄酸化物により一旦硫酸塩が生成すると、この硫酸塩が非常に分解しにくく、分解させるためには非常に高い温度を必要とするが、かかる元素MはNOx吸蔵能力が極めて高い。よって、本発明では、内層の元素Mが硫黄ガスに直接触れないようにして元素Mの硫黄被毒を起

こりにくくし、NOx吸蔵効果を効果的に発揮させて吸蔵材全体としての性能を向上させたのである。

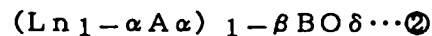
【0030】また、 $\Delta G$ が $-350\text{ kJ/mol}$ より大きい元素M'を元素M上に表層として配置することにより、排ガス中の硫黄酸化物を内層の元素Mより先に吸収させて内層に到達する硫黄酸化物の絶対量を低減するのはもとより、硫酸塩が生成してもこれが硫黄酸化物をある程度遮断する機能を果たすため、内層のNOx吸収成分Mには硫黄酸化物ガスが殆ど流入しなくなる。しかも、元素M'では、硫酸塩が生成してもその分解が起こり易い。よって、本発明のNOx吸蔵材では、吸収した硫黄の分解放出を容易に行えるので、NOx吸蔵効果が長期間に亘って持続するのである。

【0031】更に、本発明のNOx吸蔵材では、上述の二層構造を採用し、排気流路の上流に硫黄トラップ触媒を配置しその下流にNOx吸収触媒を配置するというタンデム方式を採用しなかった。かかるタンデム方式では、上流の硫黄トラップ触媒が硫黄吸収飽和量に達すると、下流のNOx吸収触媒が、吸収しきれなくなった硫黄酸化物ガスとともに接触し、NOx吸収触媒の硫黄

被毒が生ずる。これに対し、本発明のNOx吸蔵材では、表層の硫黄トラップ成分である元素M'が硫黄吸収飽和量に達しても、この表層が障壁の機能を果たすため、NOx吸収触媒が露出しているタンデム形式の場合に比し、内層の元素Mには硫黄酸化物が極めて到達しにくく、内層の硫黄被毒が防止されるのである。

【0032】(2)本発明のNOx吸蔵材では、上記内層と表層との重量比が1:3〜3:1である。内層と表層との重量比を上記範囲に調整することにより、硫黄被毒の抑制効果とNOxの吸収性能とを両立することができる。内層をこの範囲の下限より少なくすると、NOxの吸収性能が悪化し、表層をこの範囲の下限より少なくすると、硫黄被毒の抑制効果が悪化してしまい好ましくない。

【0033】また、本発明のNOx吸蔵材においては、内層に、次の一般式②



(式中のLnはLa、Ce、Nd及びSmから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、AはMg、Ca、Sr、Ba、Na、K及びCsから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、Bは鉄、コバルト、ニッケル及びマンガンから成る群より選ばれた少なくとも1種の元素、 $\delta$ は各元素の原子価を満足する酸素量を示し、 $0\leq\alpha\leq1$ 、 $0<\beta<1$ である)で表される複合酸化物を含有させることが好ましい。

【0034】これにより、表層で吸収しきれなかった微量の硫黄酸化物によって内層が被毒を受けたとしても、ストイキ〜リッチ時に硫黄を容易に放出できるようになり、硫黄被毒のレベルを更に低減することができる。なお、かかる複合酸化物においては、各成分の全てが複合化していることが好ましいが、その一部が複合化している場合でも、目的とする作用は得られる。

【0035】なお、上記②式で表される複合酸化物の製造方法としては、各成分の金属塩(硝酸塩、炭酸塩、酢酸塩、クエン酸塩及び塩酸塩など)の水溶液を調製し、必要に応じて、これに沈澱剤(アンモニアや炭酸アンモニウムなど)を添加して沈澱物を生成させ、これらの溶液又は沈澱物を乾燥、焼成して複合酸化物粉末を得る方法を例示できる。かかる製法によれば、各成分の少なくとも一部が複合化し、目的に合致したものが得られる。但し、上記複合体の製造方法は、上記方法に必ずしも限定されるものでなく、上記以外の方法でも複合体が形成されるものであれば十分である。

【0036】また、上記複合体中には、その作用を妨げる量でなければ、成分元素に含まれる不純物が含まれていても構わない。例えば、この複合体を構成する元素のうち、バリウム中にストロンチウムが微量含まれていたり、ランタン中にセリウム、ネオジウム及びサマリウム等が微量含まれていたり、ジルコニウム中にハフニウムや硫黄が微量含まれていることがあるが、いずれも少量



であれば問題はない。

【0037】更に、本発明のNO<sub>x</sub>吸蔵材では、内層と表層との間に、ゼオライト、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>又はZrO<sub>2</sub>及びこれらの任意の混合材料を含む中間層を配置することが好ましい。これにより、表層で吸収しきれなかった微量の硫黄酸化物の内層への流入を更に抑制することができ、硫黄被毒が一層起こりにくくなる。この理由の詳細は必ずしも明かではないが、ゼオライトやTiO<sub>2</sub>等が酸性基質であるため、同じく酸性である硫黄酸化物を寄せ付けなくなるためであると思われる。

【0038】なお、本発明のNO<sub>x</sub>吸蔵材においては、内層及び表層の表面積を増大して排ガスとの接触を良好にすべく、上記元素M及びM'の少なくとも一部を多孔質体に担持して上記モノリス型担体に積層することが好ましい。なお、この担持については、後述する本発明の排ガス浄化についても同様である。かかる多孔質体としては、アルミナを用いることが好ましく、特に、耐熱性が高く、比表面積が50～300m<sup>2</sup>/g程度の活性アルミナが望ましい。

【0039】また、後述する本発明のNO<sub>x</sub>吸蔵材の場合も同様であるが、内層、表層及び存在する場合の中間層における各種成分粉末の粒径は、代表的にメディアン径で4μm以下とすることが好ましい。このように粒径を調整することにより、内層や表層の表面積を増大して各種成分と排ガスとの接触頻度を向上させることができ、各種成分の機能を十分に発揮させることができるとともに、硫黄酸化物の放出も起こり易くなり、硫黄被毒を更に抑制することが可能になる。

【0040】更にまた、本発明のNO<sub>x</sub>吸蔵材では、接触する排ガスの温度を500℃以上にすることが好ましく、これにより、硫黄酸化物の放出が容易になり、硫黄被毒が起こりにくくなる。また、かかる効果を確実に達成するためには、排ガスが500℃以上になる時間を30秒以上確保することが望ましい。

【0041】次に、本発明の排ガス浄化触媒について詳細に説明する。上述の如く、本発明の排ガス浄化触媒は、本発明の耐硫黄被毒性NO<sub>x</sub>吸蔵材を用いて成る排ガス浄化触媒であり、この耐硫黄被毒性NO<sub>x</sub>吸蔵材の内層及び／又は表層に、白金、パラジウム又はロジウム及びこれらの任意の混合貴金属を担持して成る。また、空燃比がリッチ～ストイキ～リーンとの間を変動するリーンバーンエンジンの排気流路に設置される。

【0042】ここで、上述の貴金属は、本排ガス浄化触媒につきストイキ時の三元触媒としての機能が要求されるため、内層、表層の双方又はいずれか一方に、担持されるものである。また、かかる貴金属の少なくとも一部が、活性アルミナ等の多孔質体に担持されることが好ましいのは、上述の通りである。

【0043】また、アルミナの耐熱性を向上させる目的で、従来の三元触媒に適用されているように、セリウム

やランタン等の希土類化合物やジルコニウム等の添加物を更に添加してもよい。更にまた、三元触媒としての機能を増強するために、従来から三元触媒に用いられている材料を添加してもよく、例えば、酸素ストレージ機能を有するセリアや、貴金属へのHC吸着被毒を緩和するバリウムや、Rhの耐熱性向上に寄与するジルコニア等を添加してもよい。

【0044】次に、本発明の排ガス浄化システムについて説明する。この浄化システムは、本発明の耐硫黄被毒性NO<sub>x</sub>吸蔵材又は排ガス浄化触媒を用いた浄化システムである。本システムでは、上記リーンバーンエンジンの排気流路の上流に、上記耐硫黄被毒性NO<sub>x</sub>吸蔵材又は排ガス浄化触媒が配置され、その下流に、白金、パラジウム又はロジウム及びこれらの混合貴金属を担持した貴金属触媒が配置される。

【0045】上述のような配置としたのは、三元触媒機能を発揮させて排ガスの浄化を確実にするためである。なお、リーン時におけるNO<sub>x</sub>は、上流に配置した本発明のNO<sub>x</sub>吸蔵材又は排ガス浄化触媒によって吸蔵・浄化されるため、本システムのNO<sub>x</sub>浄化性能は極めて良好である。

【0046】

【実施例】以下、本発明を実施例、比較例及び試験例により更に詳細に説明する。

【0047】（実施例1）酢酸バリウム水溶液を活性アルミナに含浸させ、乾燥後、空气中400℃で1時間焼成して、バリウム担持アルミナの粉末（粉末A）を得た。この粉末のバリウム濃度は20.0重量%であった。次に、硝酸Pd水溶液を粉末Aに含浸させ、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd、バリウム担持アルミナの粉末（粉末B）を得た。この粉末のPd濃度は5.0重量%であった。更に、硝酸Rh水溶液を粉末Bに含浸させ、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh、バリウム担持アルミナの粉末（粉末C）を得た。この粉末のRh濃度は2.0重量%であった。

【0048】上述のようにして得られた粉末Bを522g、粉末Cを135g、活性アルミナ粉末を243g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。粉碎時間は1時間とした。このスラリの平均粒径は5μmであった。このスラリをコーディエライト質モノリス担体（1.3L、400セル）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量200g/Lの内層（触媒層1）を形成した。

【0049】また、酢酸マグネシウム水溶液を活性アルミナに含浸させ、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、マグネシウム担持アルミナの粉末（粉末D）を得た。この粉末のマグネシウム濃度は10.0重量%であった。この粉末Dに硝酸パラジウム水溶液を含有させ、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、粉末（粉末



E)を得た。この粉末のPd濃度は5重量%であった。得られた粉末Eを763g、活性アルミナ粉末を137g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。粉碎時間は1時間とした。このスラリの平均粒径は5 $\mu$ mであった。このスラリを上述のようにして形成した内層上に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量100g/Lの表層(触媒層2)を形成し、本例の排ガス浄化触媒を得た。

【0050】(実施例2)粉末Dの酢酸マグネシウムの代わりに硝酸カルシウムを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0051】(実施例3)粉末Dの酢酸マグネシウムの代わりに硝酸鉄を用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0052】(実施例4)粉末Dの酢酸マグネシウムの代わりに酢酸コバルトを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0053】(実施例5)粉末Dの酢酸マグネシウムの代わりに硝酸ランタンを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0054】(実施例6)粉末Aの酢酸バリウムの代わりに炭酸セシウムを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0055】(実施例7)粉末Aの酢酸バリウムの代わりに炭酸ナトリウムを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0056】(実施例8)粉末Aの酢酸バリウムの代わりに炭酸カリウムを用いた以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0057】(実施例9)粉末Dに硝酸Rh水溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh、マグネシウム担持アルミナ粉末(粉末F)を得た。この粉末のRh濃度は2.0重量%であった。粉末Eを693g、粉末Fを174g、活性アルミナ粉末を33g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。このスラリの平均粒径は5 $\mu$ mであった。このスラリを内層(触媒層1)上に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量100g/Lの表層(触媒層2)を得た以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0058】(実施例10)粉末Dにジニトロジアミン白金水溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt、マグネシウム担持アルミナ粉末(粉末G)を得た。この粉末のPt濃度は5.0重量%であった。粉末Gを436g、粉末Fを180g、活性アルミナ粉末を284g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。このスラリの平均粒径は5 $\mu$ mであった。このスラリを内層(触媒層1)上に

付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量100g/Lの表層を得た以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0059】(実施例11)粉末Aにジニトロジアミン白金水溶液を含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pt、バリウム担持アルミナ粉末(粉末H)を得た。この粉末のPt濃度は5.0重量%であった。粉末Hを382g、粉末Cを160g、活性アルミナ粉末を358g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。粉碎時間は1時間とした。このスラリの平均粒径は5 $\mu$ mであった。このスラリをコーディエライト質モノリス担体(1.3L、400セル)上に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量200g/Lの内層(触媒層1)を得た以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0060】(実施例12)硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末I)を得た。この粉末のPd濃度は6.0重量%であった。硝酸Rh水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末(粉末J)を得た。この粉末のRh濃度は3.0重量%であった。

【0061】炭酸ランタンと炭酸バリウムと炭酸コバルトの混合物にクエン酸を加え、乾燥後700℃で焼成し、粉末(粉末K)を得た。この粉末は金属原子比でランタン/バリウム/コバルト=2/7/10であった。粉末Iを435g、粉末Jを90g、活性アルミナ粉末を15g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。粉碎時間は1時間とした。このスラリの平均粒径は5 $\mu$ mであった。このスラリをコーディエライト質モノリス担体(1.3L、400セル)上に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量200g/Lの内層(触媒層1)を得た以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0062】(実施例13)MFIゼオライト粉末を810g、活性アルミナ粉末を90g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。粉碎時間は1時間とした。このスラリを実施例1で得られる内層(触媒層1)上にコートし、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量50g/Lのゼオライト層(中間層)を得た。更に、このゼオライト層上に実施例1で得られる表層をコートして、本例の触媒を得た。

【0063】(実施例14)MFIゼオライト粉末の代

わりにTiO<sub>2</sub>粉末を使用した以外は、実施例13と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0064】（実施例15）MFIゼオライト粉末の代わりにSiO<sub>2</sub>粉末を使用した以外は、実施例13と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0065】（実施例16）MFIゼオライト粉末の代わりにZrO<sub>2</sub>粉末を使用した以外は、実施例13と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0066】（実施例17）内層（触媒層1）と表層（触媒層2）のスラリを得る際に、粉碎時間を2時間とし、スラリの平均粒径を4μmとした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0067】（実施例18）内層（触媒層1）と表層（触媒層2）のスラリを得る際に、粉碎時間を2時間とし、スラリの平均粒径を4μmとした以外は、実施例12と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0068】（実施例19）内層（触媒層1）のコート層重量を225g/L、表層（触媒層2）のコート層重量を75g/L（内層：表層=3：1）とした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0069】（実施例20）内層（触媒層1）のコート層重量を150g/L、表層（触媒層2）のコート層重量を150g/L（内層：表層=1：1）とした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0070】（実施例21）内層（触媒層1）のコート層重量を100g/L、表層（触媒層2）のコート層重量を200g/L（内層：表層=1：2）とした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0071】（実施例22）内層（触媒層1）のコート

層重量を75g/L、表層（触媒層2）のコート層重量を225g/L（内層：表層=1：3）とした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0072】（比較例1）内層（触媒層1）のみをコートした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0073】（比較例2）硝酸Pd水溶液を活性アルミナ粉末に含浸し、乾燥後空气中400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末（粉末P）を得た。この粉末のPd濃度は5.0重量%であった。粉末Pを763g、活性アルミナ粉末を237g、水900gを磁性ボールミルに投入し、混合粉碎してスラリを得た。粉碎時間は1時間とした。このスラリの平均粒径は5μmであった。このスラリを実施例1で得られる内層（触媒層1）上にコートし、空気流にてセル内の余剰のスラリを取り除いて130℃で乾燥した後、400℃で1時間焼成し、コート層重量100g/Lの表層（触媒層2）を有する比較例2の触媒を得た。

【0074】（比較例3）内層（触媒層1）のコート層重量を60g/L、表層（触媒層2）のコート層重量を240g/L（内層：表層=1：4）とした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0075】（比較例4）内層（触媒層1）のコート層重量を240g/L、表層（触媒層2）のコート層重量を60g/L（内層：表層=4：1）とした以外は、実施例1と同様の操作を繰り返し、本例の触媒を得た。

【0076】以上に説明した各例の触媒の成分組成や層構造を、次の表1にまとめて示す。

【0077】

【表1】

組成表(単位は全てwt%)

試料	Pd	Rh	Pt	Mo	K	Ca	Mg	Co	Ba	La	Fe	Cu	その他
試料1	10	5	2	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03	-0.03
2	10	5	2				10						
3	10	5	2					10					
4	10	5	2						10				
5	10	5	2							10			
6	10	5	2								10		
7	10	5	2									10	
8	10	5	2										10
9	10	5	2										
10	10	5	2										
11	10	5	2										
12	10	5	2										
13	10	5	2										
14	10	5	2										
15	10	5	2										
16	10	5	2										
17	10	5	2										
18	10	5	2										
19	10	5	2										
20	10	5	2										
21	10	5	2										
22	10	5	2										
23	10	5	2										
24	10	5	2										
25	10	5	2										
26	10	5	2										
27	10	5	2										
28	10	5	2										
29	10	5	2										
30	10	5	2										
31	10	5	2										
32	10	5	2										
33	10	5	2										
34	10	5	2										
35	10	5	2										
36	10	5	2										
37	10	5	2										
38	10	5	2										
39	10	5	2										
40	10	5	2										
41	10	5	2										
42	10	5	2										
43	10	5	2										
44	10	5	2										
45	10	5	2										
46	10	5	2										
47	10	5	2										
48	10	5	2										
49	10	5	2										
50	10	5	2										
51	10	5	2										
52	10	5	2										
53	10	5	2										
54	10	5	2										
55	10	5	2										
56	10	5	2										
57	10	5	2										
58	10	5	2										
59	10	5	2										
60	10	5	2										
61	10	5	2										
62	10	5	2										
63	10	5	2										
64	10	5	2										
65	10	5	2										
66	10	5	2										
67	10	5	2										
68	10	5	2										
69	10	5	2										
70	10	5	2										
71	10	5	2										
72	10	5	2										
73	10	5	2										
74	10	5	2										
75	10	5	2										
76	10	5	2										
77	10	5	2										
78	10	5	2										
79	10	5	2										
80	10	5	2										
81	10	5	2										
82	10	5	2										
83	10	5	2										
84	10	5	2										
85	10	5	2										
86	10	5	2										
87	10	5	2										
88	10	5	2										
89	10	5	2										
90	10	5	2										
91	10	5	2										
92	10	5	2										
93	10	5	2										
94	10	5	2										
95	10	5	2										
96	10	5	2										
97	10	5	2										
98	10	5	2										
99	10	5	2										
100	10	5	2										

【0078】(試験例) 上述の各例の触媒につき、下記のような性能評価を行い、得られた結果を表2に示す。

【耐久方法】 排気量4400ccのエンジンの排気系に、各例の触媒を装着し、触媒入口温度を650℃とし、50時間運転した。

【評価方法】 300ppmの硫黄を含んだガソリンを使用し、排気量2000ccのエンジンの排気系に、各例

の触媒を装着して、EC+EUDCモードを100サイクル繰り返した。なお、このモード中には、触媒入口の温度が500℃になる領域が30秒存在する。このモードのトータル転化率を、1サイクル目と100サイクル目で求めた。

【0079】

【表2】

	触媒層2 /触媒層1	転化率(%)						NOx転化率 の悪化率(%)
		1サイクル目			100サイクル目			
		HC	CO	NOx	HC	CO	NOx	
実施例1	1/2	95	98	71	95	98	80	18.8
実施例2	1/2	95	98	70	98	97	89	18.7
実施例3	1/2	96	98	70	96	97	80	14.3
実施例4	1/2	95	98	72	94	98	80	16.7
実施例5	1/2	96	98	71	98	98	89	18.9
実施例6	1/2	96	98	70	95	98	88	17.1
実施例7	1/2	95	98	70	96	97	81	12.9
実施例8	1/2	96	98	71	98	98	80	15.5
実施例9	1/2	95	98	71	94	97	80	15.5
実施例10	1/2	95	98	70	95	98	88	17.1
実施例11	1/2	95	98	71	95	98	89	18.9
実施例12	1/2	96	98	72	95	97	82	13.9
実施例13	1/2	96	98	69	98	99	85	5.80
実施例14	1/2	95	98	68	96	98	85	4.41
実施例15	1/2	95	98	68	95	98	88	2.94
実施例16	1/2	95	98	69	96	97	87	2.90
実施例17	1/2	95	98	78	95	98	75	3.85
実施例18	1/2	96	98	75	95	97	74	1.33
実施例19	1/3	95	97	78	94	98	85	16.7
実施例20	1/1	96	98	70	96	98	89	16.7
実施例21	2/1	95	98	65	94	98	85	15.4
実施例22	3/1	95	97	55	95	98	48	12.7
比較例1	1/2	94	97	70	93	96	35	50.0
比較例2	1/2	96	98	70	96	97	42	40.0
比較例3	1/4	95	98	80	94	98	40	50.0
比較例4	4/1	95	97	50	95	98	40	20.0

【0080】表2より、本発明の範囲に属する実施例1～22と比較例1及び2とを比較すると、内層（触媒層1）のNOx吸蔵触媒上に表層（触媒層2）を設けることにより、硫黄被毒が抑制されていることが分かる。また、実施例1などのように、表層にMg等の硫黄吸収成分を含有させることにより、硫黄被毒の抑制がより効果的に実行できることも分かる。この理由は、NOx吸蔵触媒層上に触媒層を積層することにより、内層と硫黄酸化物との直接的な接触が回避され、更に該触媒層に硫黄吸収成分を含めることにより、内層に流入する硫黄酸化物の量を低減できるからだと考えられる。なお、上記評価方法から、触媒入口温度が500℃となる状態が確保されており、これにより、表層に吸収された硫黄酸化物を放出できるが、これも硫黄被毒の抑制の一要因となっていることも分かる。

【0081】また、実施例1及び実施例19～22と、比較例3及び4との比較から、内層（触媒層1）と表層（触媒層2）とにおけるコート量の重量比は、1：3～3：1の範囲に調整することが好ましいことが分かる。この理由は、比較例4のように触媒層2の割合を低減して触媒層1の割合を増大すると、硫黄被毒前のNOx吸収量は増大するものの、触媒層2で硫黄酸化物の吸収が効果的に行えないため、触媒被毒が進行したのと考えられる。一方、比較例3のように触媒層1の割合を低減

して触媒層2の割合を増大すると、硫黄被毒の進行を抑制できるものの、硫黄被毒前のNOx吸収量が低下し、1サイクル当たりの転化率が低下するためと考えられる。

【0082】また、実施例12のように、触媒層1に特定の複合酸化物を含有させることにより、吸収した硫黄酸化物の放出性能を向上できるため、更に硫黄被毒を抑制できることも分かる。更に、実施例13～16のように、触媒層1と触媒層2との間に酸性基質の中間層を設けることは、硫黄酸化物とNOx吸蔵触媒との接触を抑制する意味で効果があると考えられる。更にまた、実施例17及び18のように、各層の成分の粒径を4μm以下にすることにより、硫黄被毒前のNOx転化率を向上できるとともに、硫黄被毒に対してもかなりの効果が得られることも分かる。

【0083】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、耐火性無機担体上に、特定の成分を含む内層と表層とを特定の重量比で積層し、所要に応じて貴金属成分を用いることとしたため、硫黄被毒を受けにくくNOx吸収・放出作用の低下が抑制された耐硫黄被毒性NOx吸蔵材、これを用いた排ガス浄化触媒及び排ガス浄化システムを提供することができる。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーム(参考)

B O 1 J 23/78

B O 1 J 23/89

23/89

29/44

A

29/44

33/00

C

33/00

F O 1 N 3/10

A

F O 1 N 3/10

3/24

E

3/24

R

B O 1 D 53/36

1 0 2 H

Fターム(参考) 3G091 AA02 AA12 AA17 AA18 AB06

BA11 BA14 BA15 BA19 FB10

FB11 FB12 GA06 GB01W

GB02W GB03W GB04W GB05W

GB06W GB07W GB10W GB14W

GB16X GB17X

4D048 AA06 AA13 AA18 BA01X

BA02X BA06X BA07X BA10X

BA11X BA14X BA15X BA30X

BA31X BA33X BA36X BA37X

BA38X CC38 DA03 DA06

4G069 AA03 AA08 BA01B BA02A

BA02B BA04A BA04B BA05A

BA07A BA07B BA13B BB06A

BB10A BB12B BB16B BC01A

BC02A BC02B BC03A BC03B

BC06A BC06B BC08A BC09A

BC09B BC10A BC10B BC12A

BC13A BC13B BC29A BC38A

BC42A BC42B BC43A BC62A

BC66A BC66B BC67A BC67B

BC71A BC71B BC72A BC72B

BC75A BC75B BE15B CA03

CA13 CA14 CA15 CA17 DA05

EA19 EB18X EC30 ED07

EE06 EE08 FA02 FA03 FA06

FA08 FB14 FB15 FB30 ZA32B